

#3



Patent  
Attorney's Docket No. 016800-457

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In Patent Application of )

DIDIER CANDAU )

Group Art Unit: 1616 )

Application No.: 09/927,488 )

Examiner: Unassigned )

Filed: August 13, 2001 )

For: PHOTOPROTECTING/COSMETIC )  
COMPOSITIONS COMPRISING )  
BENZOTRIAZOLE AND BIS- )  
RESORCINYLTRIAZINE )  
SUNSCREENS )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

French Patent Application No. 99/01729

Filed: February 12, 1999

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: November 8, 2001

By: 

Norman H. Stepano  
Registration No. 22,716

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## **COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **29 DEC. 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **12 FEV 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 01729 -**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75**  
DATE DE DÉPÔT **12 FEV. 1999**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

**L'OREAL**  
**L. MISZPUTEN - D.P.I.**  
**6 RUE SINCHOLLE**  
**92585 CLICHY CEDEX**

**2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

**demande initiale**

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

**OA99048/LM**

**01.47.56.88.03**

☐ certificat d'utilité n°

date

**Établissement du rapport de recherche**

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

**Titre de l'invention (200 caractères maximum)**

**Compositions cosmétiques pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux  
contenant un dérivé de benzotriazole et une bis-résorcinyll triazine**

**3 DEMANDEUR (S)** n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**L'OREAL**

Forme juridique

**S. A.**

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

**14 RUE ROYALE**  
**75008 PARIS**

Pays

**FRANCE**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

**4 INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

**7 DIVISIONS**

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire)

**L. MISZPUTEN**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
M. diffusée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
11, 12				22 juin 1999	25 JUIN 1999 L A

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

## COMPOSITIONS COSMETIQUES POUR LA PHOTOPROTECTION DE LA PEAU ET/OU DES CHEVEUX CONTENANT UN DERIVE DE BENZOTRIAZOLE ET UNE BIS-RESORCINYL TRIAZINE

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage  
topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ou des  
cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées  
plus simplement compositions antisolaires), ainsi que leur utilisation dans l'appli-  
10 cation cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des  
compositions antisolaires comprenant, dans un support cosmétiquement accep-  
table, une association entre, (a) un dérivé de benzotriazole à titre de premier fil-  
tre, et (b) un dérivé de bis-résorcinyl triazine particulier à titre de deuxième filtre.

15 On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre  
280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les  
rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la  
dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui  
peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B  
doit donc être filtré.

20 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre  
320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles  
d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible  
ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-  
25 A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de ri-  
des conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de  
la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et  
peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il  
est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

30 De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A  
et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

35 Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une  
émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement ac-  
ceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase  
discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un  
ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables  
40 d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quan-  
tités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le  
facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport  
du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le  
filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre  
UV).

45 On connaît dans le brevet EP-B-0742003 des compositions cosmétiques antiso-  
laires présentant des facteurs de protection solaire élevés ; celles-ci compren-  
nent, l'association de deux filtres solaires à savoir (a) de l'acide benzène 1,4-  
di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partielle-

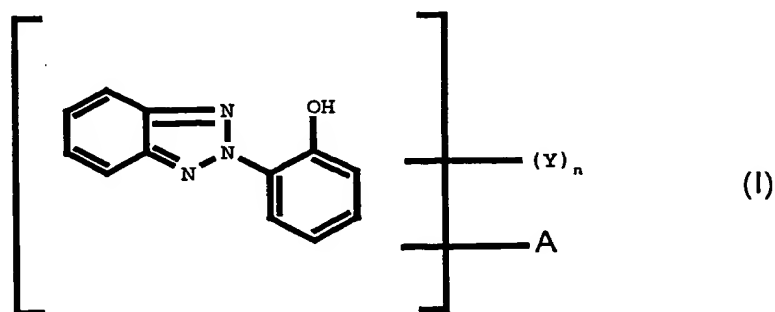
ment ou totalement neutralisée, à titre de premier filtre, et (b), à titre de deuxième filtre, une silicone benzotriazole telle que celles décrites dans le brevet EP-B-0660701. Cependant, ces produits antisolaires ont une rémanence à l'eau insuffisante.

La Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que la combinaison (a) d'un dérivé de benzotriazole à titre de premier filtre, et (b) d'un dérivé de bis-résorcinyl triazine particulier, à titre de deuxième filtre, permettait d'obtenir des compositions antisolaires présentant une rémanence à l'eau sensiblement améliorée tout en ayant un niveau de protection solaire aussi élevé que celui des compositions photoprotectrices de l'art antérieur évoquées ci-dessus.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatologiques, en particulier antisolaires, qui sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable :

(a) à titre de premier filtre, au moins un dérivé de benzotriazole de formule (I) suivante :



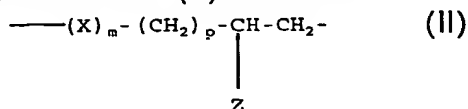
dans laquelle :

- A désigne hydrogène ou un radical divalent -L-W-

- Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, les halogènes, les radicaux alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, des groupes sulfoniques, étant entendu que, dans ce dernier cas, deux Y adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone ; sous réserve que les radicaux Y soient différents d'un groupe sulfonique quand A est différent d'hydrogène ;

- n vaut 1, 2 ou 3 ;

- L est un radical divalent de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- X représente O ou NH,

- Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,

- m est 0 ou 1,

- p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.

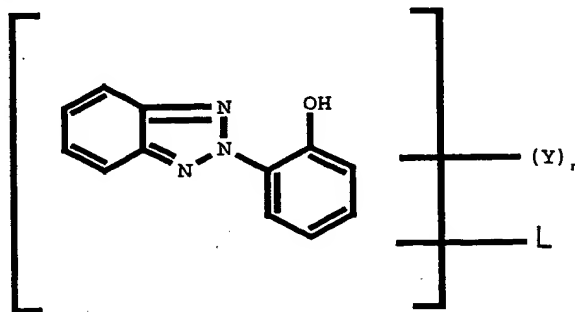


10

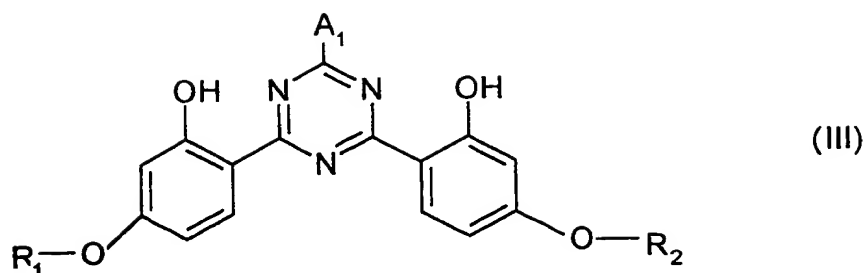

$$-\text{Si}(\text{R})_3 \quad (3)$$

- R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant méthyle,

- B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical V de formule suivante :



15 dans laquelle Y, n et L ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;  
- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et s est un nombre  
entier compris entre 1 et 20 inclusivement, et si s=0 au moins l'un des deux radi-  
caux B désigne V ;  
- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et t est un nombre  
20 entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que t + u est égal ou  
supérieur à 3 ;  
et (b) à titre de deuxième filtre, au moins un dérivé de bis-résorcytl triazine répon-  
dant à la formule (III) suivante :



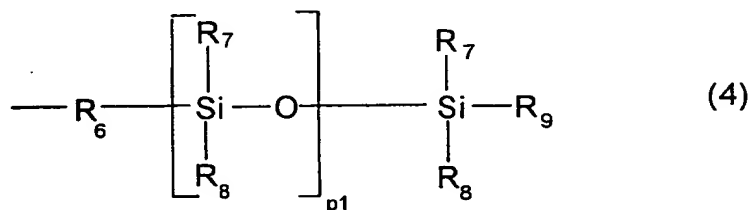
dans laquelle :

5

(i) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_3-C_{18}$  ; un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou bien un reste de formule  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$  où  $T_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ;

10

(ii) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, peuvent encore désigner un reste de formule (4) suivante :



15

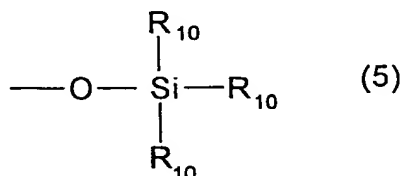
dans laquelle :

-  $R_6$  désigne une liaison covalente ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_4$  ou bien un reste de formule  $-C_{m_1}H_{2m_1}-$  ou  $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$  où  $m_1$  est un nombre de 1 à 4 ;

-  $p_1$  est un nombre de 0 à 5 ;

20

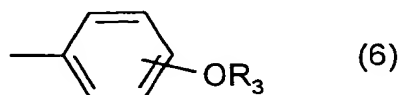
- les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{18}$  ou un reste de formule :

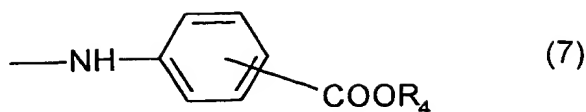


où  $R_{10}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_5$  ;

25

-  $A_1$  désigne un reste répondant à l'une des formules suivantes :





5

dans lesquelles :

- 10 -  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , un radical de formule :  $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}R_4$  où  $n_1$  est un nombre de 1 à 16,  $R_4$  est hydrogène ou méthyle ou bien un reste de structure  $-CH_2-CH(OH)-CH_2OT_1$  avec  $T_1$  ayant la même signification indiquée ci-dessus.
- $R_4$  désigne hydrogène, un cation métallique M, un radical alkyle en  $C_1-C_5$  ou un reste de formule  $-(CH_2)_{m_2}-OT_1$  où  $m_2$  est un nombre de 1 à 4 et  $T_1$  a la même signification indiquée ci-dessus.
- 15 -  $Q_1$  est un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ .

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

20

Un autre objet encore de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, et qui consiste essentiellement à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition conforme à l'invention.

25

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

30

Les dérivés de benzotriazole de formule (I) conformes à l'invention sont des filtres déjà connus en soi. Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans les brevets US-4316033 et US-4328346 ; EP-B-0354145 et EP-B-0392883, EP-B-0660701 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

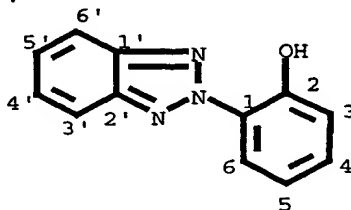
35

Parmi les composés de formule (I) non siliconés où A désigne l'hydrogène, utilisables selon l'invention, on peut citer plus particulièrement

- 40 - le 2 (2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole ( $n=1$  et  $Y=CH_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL P par la société Enichem Synth, le produit vendu sous le nom TINUVIN P par la société CIBA GEIGY ;

- le 2 (2'-hydroxy-3'-butyl-5'-méthylphényl)benzotriazole ( $n=2$  et  $Y=CH_3$  et  $-C(CH_3)_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL 236 par la société Enichem Synth ;
  - le 2 (2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole ( $n=1$  et  $Y=-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom UVAZOL 311 par la société Enichem Synth ;
  - le 2 (2'-hydroxy-3'-sec-butyl-5'-benzènesulfonate)benzotriazole ( $n=1$  et  $Y=SO_3^-$ ;  $Y=-C(CH_3)-CH_2-CH_3$ ) tel que le produit vendu sous le nom CIBAFast par la société CIBA GEIGY.
- 10 Pour les composés de formule (I) siliconés où A est un radical divalent -L-W-, dans la définition des formules (1), (2) et (3) telles que définies ci-dessus, les radicaux alkyle peuvent être linéaires ou ramifiés et choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle et ter.-octyle. Les radicaux alkyle R préférés selon l'invention sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-octyle et 2-éthylhexyle. Encore plus préférentiellement, les radicaux R sont tous des radicaux méthyle.
- 15 Pour les composés de formule (I) siliconés où A est un radical divalent -L-W-, on préfère mettre en œuvre ceux où W répond à la formule (1), c'est-à-dire des diorganosiloxanes à chaîne linéaire.
- 20 Parmi les diorganosiloxanes linéaires rentrant dans le cadre de la présente invention, on préfère plus particulièrement les dérivés statistiques ou bien définis à blocs présentant au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
- R est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
  - B est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
  - r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 5 inclusivement,
  - n est non nul, et de préférence égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, ter.-butyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$ ,
  - Z est hydrogène ou méthyle,
  - $m=0$ , ou [ $m=1$  et  $X=O$ ]
  - p est égal à 1.

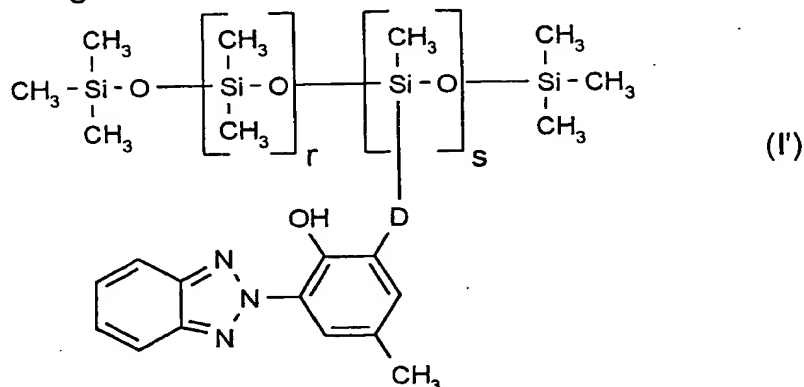
Comme cela ressort de la formule (I) donnée ci-dessus, l'accrochage du chaînon  $-(X)_m-(CH_2)_p-CH(Z)-CH_2-$  sur le motif benzotriazole, qui assure donc le raccordement dudit motif benzotriazole à l'atome de silicium de la chaîne siliconée, peut, selon la présente invention, se faire dans toutes les positions disponibles offertes par les deux noyaux aromatiques du benzotriazole :



De préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 5 (noyau aromatique portant la fonction hydroxy) ou 4' (noyau benzénique adjacent le cycle triazolé), et encore plus préférentiellement en position 3, 4 ou 5. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage se fait en position 3.

De même, l'accrochage du motif substituant Y peut se faire dans toutes les autres positions disponibles au sein du benzotriazole. Toutefois, de préférence, cet accrochage se fait en position 3, 4, 4', 5 et/ou 6. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'accrochage se fait en position 5.

Une famille de composés convenant particulièrement à l'invention est celle définie par la formule générale suivante :

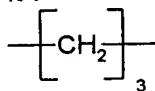


avec

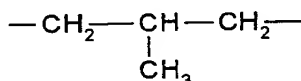
$$0 \leq r \leq 15, \text{ de préférence } 0 \leq r \leq 10$$

$$1 \leq s \leq 5, \text{ de préférence } 1 \leq s \leq 3$$

et où D représente le radical divalent :



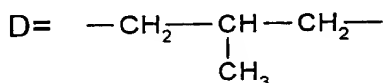
ou



Dans une forme particulièrement préférée de réalisation de l'invention, la silicone benzotriazole répond à la formule générale (I') dans laquelle :

$$r=0$$

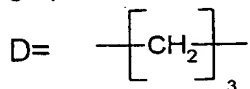
$$s=1$$



Dans une autre forme particulièrement préférée de réalisation de l'invention, la silicone benzotriazole répond à la formule générale (I') dans laquelle :

$$r=0$$

$$s=1$$



Les dérivés de benzotriazole de formule (I) peuvent être présents à des teneurs comprises entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,2 et 10%, en poids, toujours par rapport au poids total de la composition.

- 5 Dans les formules (III) et (4) à (8) décrites ci-dessus :
- les radicaux alkyle sont linéaires ou ramifiés et peuvent être choisis par exemple parmi méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec.butyle, tert.butyle, amyle, isoamyle, tert.amyle, heptyle, octyle, isooctyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle ou octadécyle ;
  - 10 - les radicaux alcényle peuvent être choisis par exemple parmi allyle, méthallyle, isopropényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, n-penta-2,4-diényle, 3-méthylbut-2-enyle, n-oct-2-enyle, n-dodec-2-enyle, iso-dodecenyle, n-octadec-4-enyle ;
  - les radicaux alcoxy sont linéaires ou ramifiés et peuvent être choisis par exemple parmi méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, sec.-butoxy, tert.-
  - 15 butoxy, amyloxy, isoamyloxy ou tert. amyloxy ;
  - les radicaux mono ou dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> peuvent être choisis par exemple parmi méthylamino, éthylamino, propylamino, n-butylamino, sec.butylamino, tert.butylamino, pentylamino, diméthylamino, diéthylamino, dibutylamino ou méthyléthylamino.
  - 20 - les cations métalliques sont des cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques choisis par exemple parmi lithium, potassium, sodium, calcium, magnésium, cuivre et zinc.

25 Les dérivés de bis-résorcinyli triazine de formule (III) de l'invention sont des filtres déjà connus en soi. Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans la demande de brevet EP-A-0775 698 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

- A titre d'exemples de composés de formule (III) utilisables, on peut citer :
- 30 - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ;
  - la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
  - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[4-(2-méthoxyéthyl-carboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
  - 35 - la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
  - la 2,4-bis {[4-(2"-méthylpropényloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
  - 40 - la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2"-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.
  - la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[(4-éthylcarboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
  - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(1-méthylpyrrol-2-yl)-1,3,5-
  - 45 triazine.

Les composés dérivés de bis-résorcinyl triazine plus particulièrement préférés selon l'invention sont choisis dans le groupe constitué par :

- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ;
- 5 - la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.

10 Le ou les filtres solaires du type dérivés de bis-résorcinyl triazine de formule (III) peuvent être présents dans les compositions selon l'invention à une concentration comprise entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,2 et 10%, en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Comme indiqué précédemment, selon une caractéristique essentielle de la présente invention, il convient que les deux types de filtres solaires soient tous deux présents dans la composition finale dans une proportion respective telle qu'un effet de synergie au niveau la rémanence à l'eau conférée par l'association résultante, soit obtenu de manière notable, substantielle et significative.

20 En outre, et d'une manière générale, on notera que les concentrations et rapports en dérivés de benzotriazole de formule (I) et dérivés de bis -résorcinyl triazine de formule (III) tels que définis précédemment sont choisis de manière telle que l'indice de protection solaire de la composition finale soit de préférence d'au moins 2.

25 Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, le support cosmétiquement acceptable dans lequel se trouvent contenus les différents types de filtres est une émulsion de type huile-dans-eau.

30 Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles, autres bien sûr que les deux filtres mentionnés ci-avant. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment  
35 choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine autres que ceux définis précédemment tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP863145, EP517104, EP570838 et EP796851 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés du dibenzoylméthane ;  
40 les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

45 l'acide p-aminobenzoïque,  
le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,

- le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné
- le p-aminobenzoate de glycérol,
- le salicylate d'homomenthyle,
- le salicylate de 2-éthylhexyle,
- 5 le salicylate de triéthanolamine,
- le salicylate de 4-isopropylbenzyle,
- le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,
- le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,
- 10 le diisopropyl cinnamate de méthyle,
- le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,
- le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,
- l'anthranilate de menthyle,
- le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,
- 15 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,
- l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,
- le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,
- l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels,
- l'acide urocanique,
- 20 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,
- le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,
- le 2,4-dihydroxybenzophénone,
- le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
- le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,
- 25 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,
- le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,
- l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels
- le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels,
- le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- 30 le 3-benzylidène-d,l-camphre,
- la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- 2-[p-(tertobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)]-1,3,5-triazine,
- l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels,
- 35 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide.
- les polyorganosiloxanes à fonction malonate.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enro-



bés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

5 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

15 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- $\alpha$ -oléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

25 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau et le niveau de photoprotection, attachées intrinsèquement à l'association binaire conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

35 Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

40 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

45 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

- 5 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle  
10 qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

- Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de  
15 gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de  
20 coloration ou décoloration des cheveux.

- Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des  
25 dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

- A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble  
30 de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

- Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux destiné à les protéger contre les effets des rayons UV consistant à appliquer sur  
40 ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

- Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont  
45 maintenant être donnés.

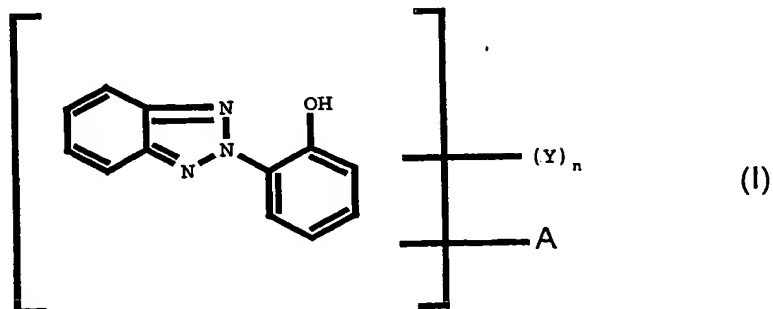
COMPOSITION	EX 1
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7g
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2g
Alcool cétylique	1.5g
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1g
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	15g
2,4-bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-pheényl]-6-(4-methoxyphényl)-1,3,5-triazine	2g
Silicone benzotriazole de formule (I') dans laquelle : r=0 ; s=1	3g
D= $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---CH}_2\text{---}$	
Glycérine	15g
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 2
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2g
Alcool stéarique (LANETTE 18 - HENKEL)	1g
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5g
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5g
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20g
Triéthanolamine	0.5g
2,4-Bis-[[4-tris(triméthylsiloxo-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-methoxyphényl)-1,3,5-triazine	2.5g
Silicone benzotriazole de formule (I') dans laquelle : $r=0$ ; $s=1$ et	2.5g
D= $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
Glycérine	5g
Phosphate d'alcool hexadécylique, sel de potassium (AMPHISOL K - HOFFMAN LAROCHE)	1g
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.3g
Hydroxypropyl méthyl cellulose (METHOCEL F4M -DOW CHEMICAL)	0.1g
Triéthanolamine	0.3g
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 3
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7g
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2g
Alcool cétylique	1.5g
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1g
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	15g
2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine	2g
Silicone benzotriazole de formule (I') dans laquelle : r=0 ; s=1 et	3g
D= $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	
Glycérine	15g
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

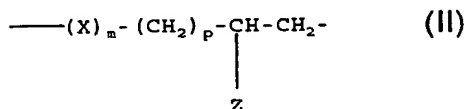
# REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable:
- 5 (a) à titre de premier filtre, au moins un dérivé de benzotriazole de formule (I) suivante :



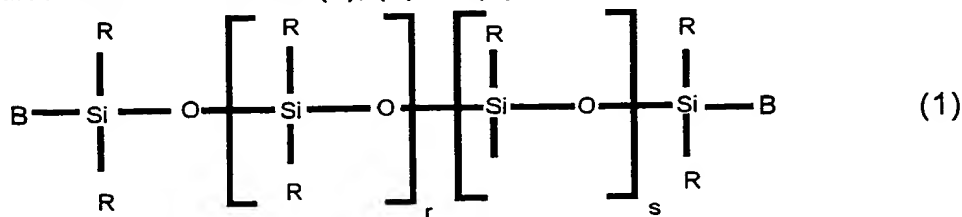
dans laquelle :

- 10 - A désigne hydrogène ou un radical divalent -L-W-  
 - n vaut 1, 2 ou 3 ;  
 - Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, les halogènes, les radicaux alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, des groupes sulfoniques, étant entendu que, dans ce dernier cas, deux Y adjacents d'un même noyau aromatique  
 15 peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone ; sous réserve que les radicaux Y soient différents d'un groupe sulfonique quand A est différent d'hydrogène ;  
 - L est un radical divalent de formule (II) suivante :

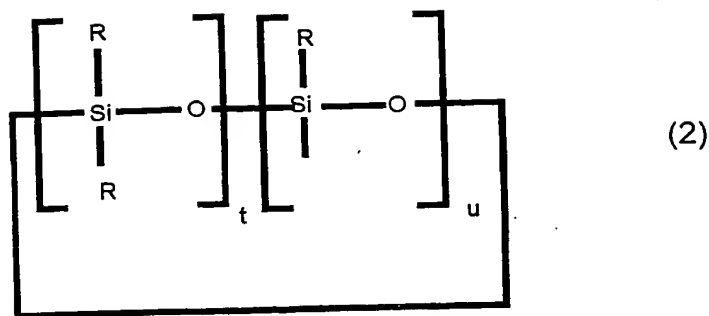


20 dans laquelle :

- X représente O ou NH,  
 - Z représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclusivement,  
 25 - m est 0 ou 1,  
 - p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, inclusivement.  
 - W est un radical de formule (1), (2) ou (3) suivante :



ou



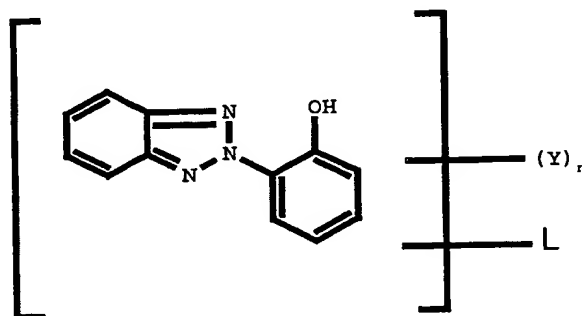
ou



5 dans lesquelles :

- R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant méthyle,

10 - B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical V de formule suivante :

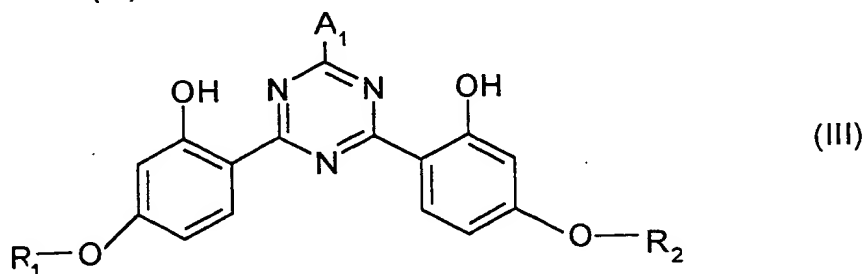


dans laquelle Y, n et L ont les mêmes significations indiquées ci-dessus ;

15 - r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclusivement, et s est un nombre entier compris entre 1 et 20 inclusivement, et si s=0 au moins l'un des deux radicaux B désigne V ;

- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclusivement, et t est un nombre entier compris entre 0 et 10 inclusivement, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3.

20 et (b) à titre de deuxième filtre, au moins un dérivé de bis-résorcyl triazine répondant à la formule (III) suivante :



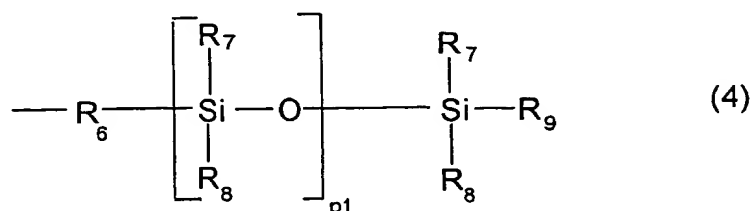
dans laquelle :

25

(i) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_3-C_{18}$ ; un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou bien un reste de formule  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$  où  $T_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_8$ ;

5

(ii) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, peuvent encore désigner un reste de formule (4) suivante :

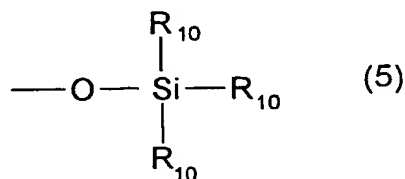


10 dans laquelle :

-  $R_6$  désigne une liaison covalente ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_4$  ou bien un reste de formule  $-C_{m_1}H_{2m_1}-$  ou  $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$  où  $m_1$  est un nombre de 1 à 4 ;

-  $p_1$  est un nombre de 0 à 5 ;

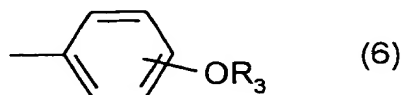
15 - les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{18}$  ou un reste de formule :



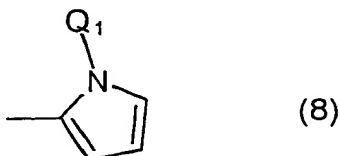
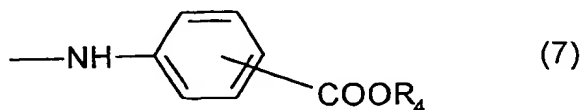
où  $R_{10}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_5$  ;

20

-  $A_1$  désigne un reste répondant à l'une des formules suivantes :



25





dans lesquelles :

- $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , un radical de formule :  $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}R_4$  où  $n_1$  est un nombre de 1 à 16,  $R_{16}$  est hydrogène ou méthyle ou bien un reste de structure  $-CH_2-CH-(OH)-CH_2OT_1$  avec  $T_1$  ayant la même signification indiquée ci-dessus.
- $R_4$  désigne hydrogène, un cation métallique M, un radical alkyle en  $C_1-C_5$  ou un reste de formule  $-(CH_2)_{m_2}-OT_1$  où  $m_2$  est un nombre de 1 à 4 et  $T_1$  a la même signification indiquée ci-dessus.
- $Q_1$  est un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ .

2. Composition selon la revendication 1, où les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

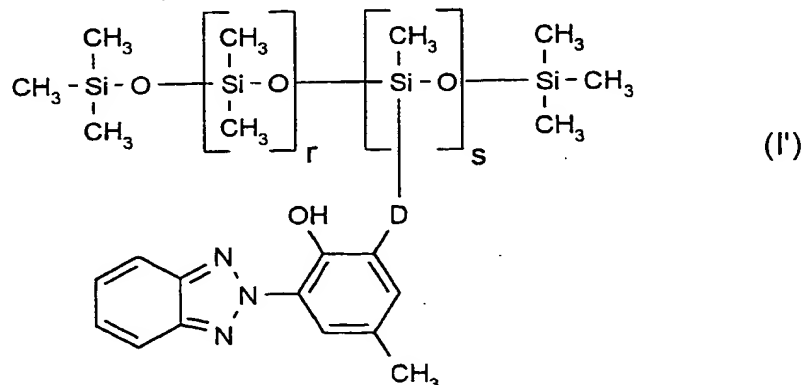
- le 2 (2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole ;
- le 2 (2'-hydroxy-3'-butyl-5'-méthylphényl)benzotriazole ;
- le 2 (2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole ;
- le 2 (2'-hydroxy-3'-sec-butyl-5'-benzènesulfonate)benzotriazole ;

3. Composition selon la revendication 1 où le dérivé de benzotriazole de formule (I) est choisi parmi ceux pour lesquels A désigne un radical divalent -L-W- et W répond à la structure de formule (1) en respectant au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- R est alkyle, et de préférence méthyle,
- r est compris entre 0 et 15 inclusivement ; s est compris entre 1 et 5 inclusivement,
- n est non nul, et de préférence égal à 1, et Y est alors choisi parmi méthyle, ter.-butyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- Z est hydrogène ou méthyle,
- $m=0$ , ou  $[m=1 \text{ et } X=O]$
- p est égal à 1.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit dérivé de benzotriazole de formule (I) présente l'ensemble desdites caractéristiques.

5. Composition selon la revendication 3 ou 4, caractérisée par le fait le dérivé de benzotriazole est choisi parmi les composés de formule générale (I') :

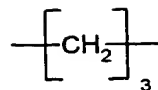


avec

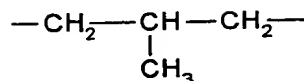
$$0 \leq r \leq 15$$

$$1 \leq s \leq 5$$

et où D représente le radical divalent :



ou



5

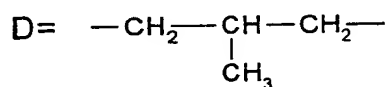
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le dérivé de benzotriazole répond à la formule générale (I') dans laquelle :

$$r=0$$

$$s=1$$

10

et

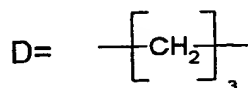


7. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le dérivé de benzotriazole répond à la formule générale (I') dans laquelle :

$$r=0$$

$$s=1$$

et



20

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration en dérivé de benzotriazole de formule (I) est comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ladite concentration est comprise entre 0,2 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le dérivé de bis-résorcinyl triazine de formule (III) est choisi dans le groupe constitué par :

- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ;

35

- la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;

- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[4-(2-méthoxyéthyl-carboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;

- la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;

40

- la 2,4-bis {[4-(2"-méthylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;

- la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2"-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.

- la 2,4-bis{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[(4-éthylcarboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(1-méthylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazine.

5

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le composé de formule (III) est choisi dans le groupe constitué par :

- la 2,4-bis-[[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;

10

- la 2,4-bis-[[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;

- la 2,4-bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl]-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la concentration en dérivé de bis-résorcyl triazine est comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que ladite concentration est comprise entre 0,2 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau.

30

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, hydrophiles ou lipophiles, différents desdits premier et deuxième filtres.

35

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine autres que ceux définis dans les revendications précédentes, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres.

40

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs UV complémentaires, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

45

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.
- 5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.
- 10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
- 15 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.
- 20 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
- 25 30 24. Utilisation de la composition définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
- 35 25. Procédé de traitement cosmétique pour protéger la peau et/ou les cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 23.
- 40

bés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

5 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé  
10 en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

15 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- $\alpha$ -oléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies  
20 parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

25 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau et le niveau de photoprotection, attachées intrinsèquement à l'association binaire conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

35 Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

40 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

45 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

- 5 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle  
10 qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de poudre, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

- Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de  
15 gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de  
20 coloration ou décoloration des cheveux.

- Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, an-  
25 hydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

- A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (compre-  
30 nant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de  
35 la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

- Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux  
40 destiné à les protéger contre les effets des rayons UV consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

- Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont  
45 maintenant être donnés.